

This article was downloaded by:

On: 29 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### PHOSPHINES SULFONEES ASYMETRIQUES V.<sup>A</sup>CINETIQUE DE SULFONATION DES PHOSPHINES

L. Lecomte<sup>a</sup>; D. Sinou<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Synthèse Asymétrique, associé au CNRS, Université Claude Bernard, 43, Villeurbanne, Cedex, France

**To cite this Article** Lecomte, L. and Sinou, D.(1990) 'PHOSPHINES SULFONEES ASYMETRIQUES V.<sup>A</sup>CINETIQUE DE SULFONATION DES PHOSPHINES', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 53: 1, 239 – 251

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426509008038032

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426509008038032>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## PHOSPHINES SULFONEES ASYMETRIQUES V.<sup>a</sup> CINETIQUE DE SULFONATION DES PHOSPHINES

L. LECOMTE et D. SINOUE\*

*Laboratoire de Synthèse Asymétrique, associé au CNRS, Université Claude  
Bernard, 43, bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

*(Received December 13, 1989; in final form January 12, 1990)*

La sulfonation de diphosphines de type-1,2, 1-3 et 1-4 (dppe, dppp, dppb) est étudiée. Il est montré que la sulfonation est plus rapide pour les diphosphines-1,4 que pour les diphosphines-1,3 et 1,2. Les conditions permettant d'accéder à la tétrasulfonation sont précisées, ainsi que celles conduisant à un mélange riche en phosphines disulfonées. Cette étude a été étendue aux diphosphines chirales (Cyclobutanediop, BDPP, Chiraphos).

The sulfonation of 1,2, -1,3 and -1,4 diphosphines (dppe, dppp, dppb) is studied. It is shown that the sulfonation is faster for 1,4-diphosphines than for -1,3 and -1,2 diphosphines. The conditions affording the tetrasulfonation are described, and also those allowing the obtention of a mixture containing large amounts of disulfonated diphosphines. This study is extended to chiral diphosphines (Cyclobutanediop, BDPP, Chiraphos).

**Key words:** Phosphines; sulphonation; kinetics; dppe; dppp; dppb; Cyclobutanediop; BDPP; Chiraphos.

### 1. INTRODUCTION

La catalyse organométallique en phase homogène a connu ces dernières années un essor considérable.<sup>1-2</sup> Un des problèmes inhérent à ce type de catalyse est la séparation du catalyseur du milieu réactionnel, étape particulièrement importante dans les procédés industriels. Une solution à ce problème est le greffage du catalyseur à un polymère organique ou à un support inorganique.<sup>3</sup> L'autre solution consiste à utiliser un système biphasique solvant organique/eau, le catalyseur homogène se trouvant dans la phase aqueuse grâce à l'utilisation de ligands hydrosolubles, les ligands les plus couramment utilisés étant les phosphines sulfonées.<sup>4-27</sup> Ce type de catalyse aqueuse, permettant de séparer aisément les produits de la réaction du système catalytique, et de recycler celui-ci sans perte, ni de métal, ni d'activité, ni de sélectivité, semble être prometteur et est d'ailleurs utilisé au niveau industriel dans la réaction d'hydroformylation.

L'utilisation de phosphines sulfonées chirales permet d'effectuer en particulier la réduction asymétrique de substrats prochiraux en système biphasique.<sup>24-27</sup> Cependant, il semble que l'énantiosélectivité dépende du degré de sulfonation de la phosphine chirale.<sup>25</sup> Il est donc important de connaître la cinétique de

<sup>a</sup> Partie IV: Réf. 28b.

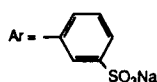
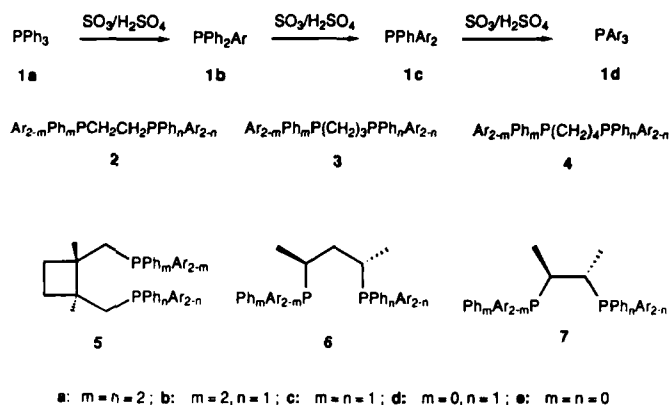
\* Author to whom correspondence should be addressed.

sulfonation des diphosphines afin de préciser les conditions opératoires de sulfonation conduisant aux phosphines de degré de sulfonation déterminé. Nous avons mis récemment au point une méthode analytique de séparation et de dosage des phosphines de divers degrés de sulfonation par HPLC.<sup>28</sup> Nous décrivons dans ce mémoire l'étude de la cinétique de la sulfonation de diverses diphosphines à l'aide de cette technique.

## II. RESULTATS ET DISCUSSION

### II.1. Cas de la triphénylphosphine

Au cours de la sulfonation de la triphénylphosphine **1a** en triphénylphosphine trisulfonée **1d** par un mélange trioxyde de soufre/acide sulfurique, il existe deux espèces intermédiaires, la triphénylphosphine monosulfonée **1b** et la triphénylphosphine disulfonée **1c**.



Lors de la sulfonation de la triphénylphosphine **1a** par un oléum à 15%, avec un rapport  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 27$ , la sulfonation est totale en 36 h (Figure 1). L'espèce monosulfonée **1b** disparaît rapidement et l'espèce disulfonée **1c** représente 85% du mélange réactionnel à un temps  $t = 2,5$  h.

Afin d'avoir plus de renseignements sur le déroulement de la sulfonation durant la première heure, une sulfonation a été effectuée en utilisant comme étalon interne la triphénylphosphine **1d**. On constate que la triphénylphosphine **1a** disparaît très rapidement (Figure 2); cette disparition suit d'ailleurs une cinétique du 1<sup>er</sup> ordre. La teneur maximale en phosphine monosulfonée **1b** est de l'ordre de 40% au bout de 20 mn environ, la teneur en phosphine disulfonée **1c** étant alors de 35%. On voit que la monosulfonation et la disulfonation s'effectuent pratiquement à la même vitesse. Par contre, la formation de la triphénylphosphine sulfonée **1d** est beaucoup plus lente; elle n'est quantitative qu'au bout de 36 h. Cette différence de réactivité, due probablement à

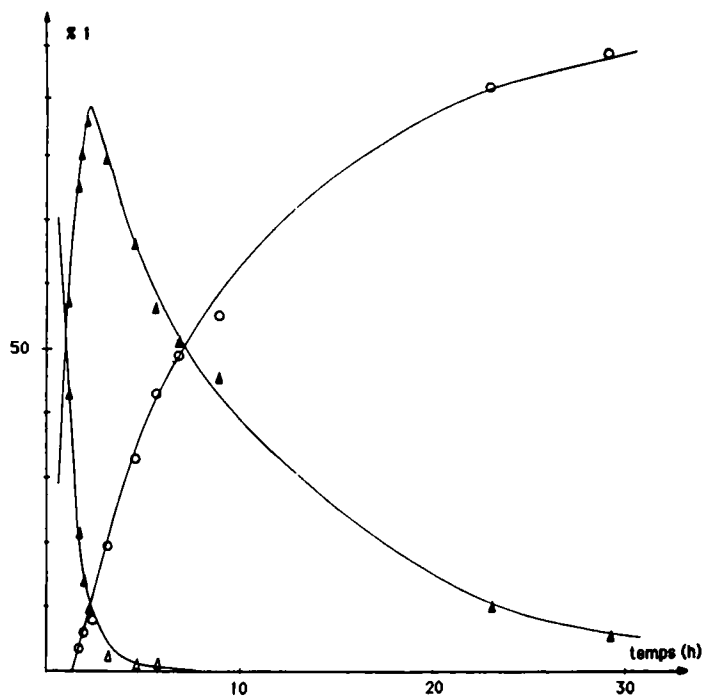


FIGURE 1 Courbe % 1 en fonction du temps lors de la sulfonation de la triphénylphosphine **1a**.  
 -Δ- **1b**, -▲- **1c**, -O- **1d**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 27$ ;  $[\text{PPh}_3]_0 = 0,042 \text{ M}$ .

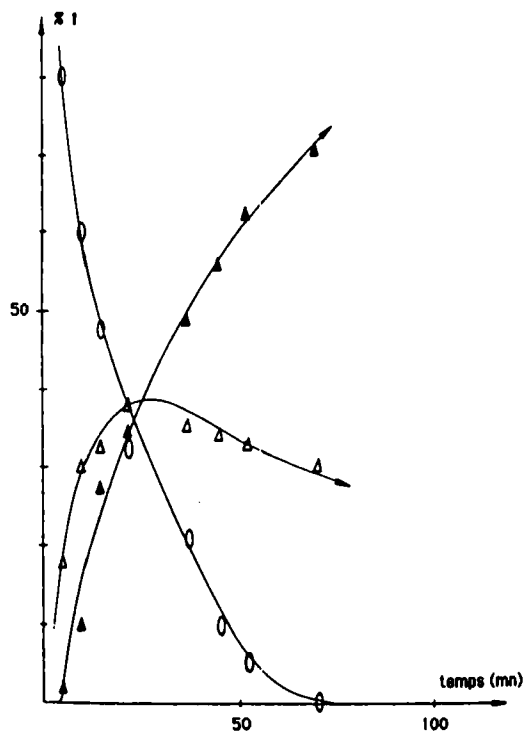


FIGURE 2 Courbe % 1 en fonction du temps lors de la sulfonation de la triphénylphosphine **1a**.  
 -O- **1a**, -Δ- **1b**, -▲- **1c**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 27$ ;  $[\text{PPh}_3]_0 = 0,042 \text{ M}$ ; [étalon interne] =  $0,009 \text{ M}$ .

l'encombrement stérique, à une désactivation plus grande du groupement  $\text{Ar}_2\text{PPh}$  et à une perte de réactivité du milieu réactionnel due à l'équilibre de sulfonation, permet d'obtenir ainsi au bout de 2,5 h un mélange très riche en phosphine disulfonée **1c**.

## II.2. Cas des diphosphines non chirales

Une étude comparative de la sulfonation des diphosphines-1,2 **1,3** et -1,4 **2a**, **3a** et **4a**, réalisée dans des conditions identiques, a permis de préciser les conditions optimales menant soit à une tétrasulfonation, soit à une disulfonation. De façon générale, la séquence de sulfonation d'une diphosphine, chirale ou non chirale, est celle représentée sur le Schéma 1. Après protonation des deux atomes de phosphore, la sulfonation d'un groupement  $\text{PPh}_2$ , conduisant à une diphosphine monosulfonée **b**, est suivie de la sulfonation du deuxième groupement  $\text{PPh}_2$  pour donner la diphosphine disulfonée **c**. Une nouvelle séquence de sulfonation conduit à la diphosphine trisulfonée **d** et à la phosphine tétrasulfonée **e**.

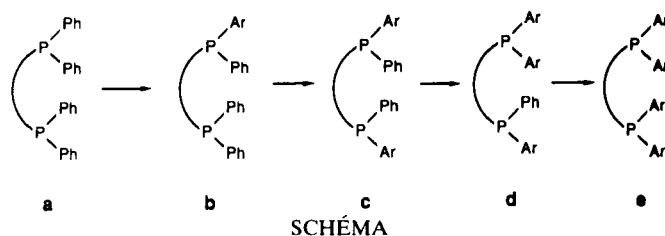
La sulfonation de ces trois diphosphines a été réalisée à température ambiante par un mélange  $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  à 30% et à une concentration en diphosphine de 0,042 M, soit un rapport  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 39$ . Les courbes obtenues (Figures 3, 4 et 5) présentent un certain nombre de caractères communs:

- les diphosphines monosulfonées disparaissent rapidement.
- les diphosphines disulfonées représentent au maximum 65 à 70% du mélange total de phosphines sulfonées.
- la teneur maximale en diphosphine trisulfonée est de 60% environ.
- la tétrasulfonation des diphosphines est beaucoup plus lente.

On constate que la réaction de monosulfonation et de disulfonation est beaucoup plus rapide que la réaction de trisulfonation, elle-même plus rapide que la tétrasulfonation. Cette différence de réactivité peut également provenir, comme pour la triphenylphosphine **1a**, d'un encombrement stérique croissant, d'une désactivation du noyau  $-\text{PArPh}$  par rapport à  $-\text{PPh}_2$  et d'une perte de réactivité due à l'équilibre de sulfonation.

La comparaison des temps intermédiaires caractéristiques de la sulfonation des diphosphines **2a**, **3a** et **4a** (Tableau I), permet de retrouver l'ordre de réactivité déjà observé lors du suivi de la sulfonation de diphosphines chirales par RMN du  $^{31}\text{P}$ :<sup>25</sup> les diphosphines-1,4 sont plus facilement sulfonées que les diphosphines-1,3, elles-mêmes plus rapidement sulfonées que les diphosphines-1,2.

La disulfonation est rapide dans tous les cas (de 0,5 h à 1,5 h); la trisulfonation est maximale au bout de 1 h 30 et 2 h 70 respectivement pour les diphosphines



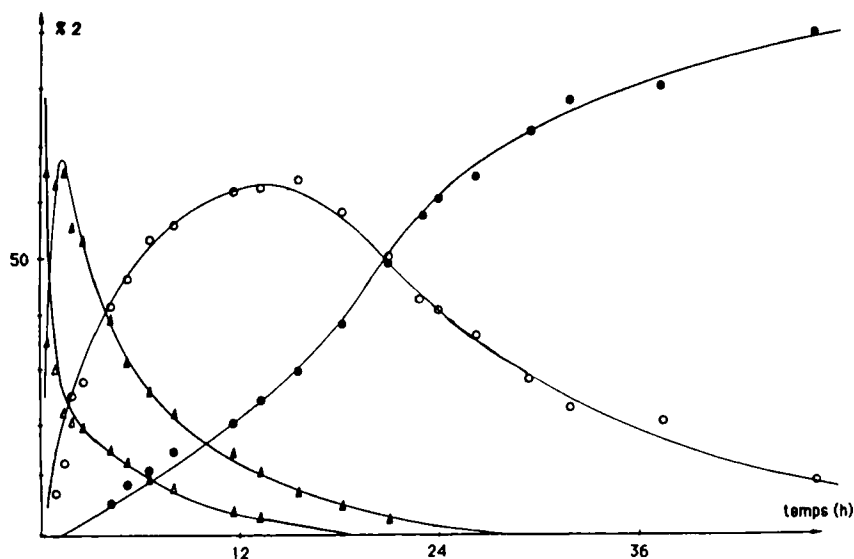


FIGURE 3 Courbe % 2 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppe **2a**.  $\Delta$ — **2b**,  $\blacktriangle$ — **2c**,  $\circ$ — **2d**,  $\bullet$ — **2e**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 39$ ;  $[\text{dppe}]_0 = 0,042 \text{ M}$ .

-1,4 **4a** et -1,3 **3a**, mais seulement au bout de 14 h pour la diphosphine-1,2 **2a**. Enfin, la tétrasulfonation, beaucoup plus lente, est obtenue au bout de 6 h et 11 h pour les diphosphines **4a** et **3a**; cette tétrasulfonation est beaucoup plus difficile avec la diphosphine-1,2 **2a** et n'est atteinte qu'au bout de 2,5 jours (Tableau I).

Les conditions opératoires utilisées lors des sulfonations précédentes de

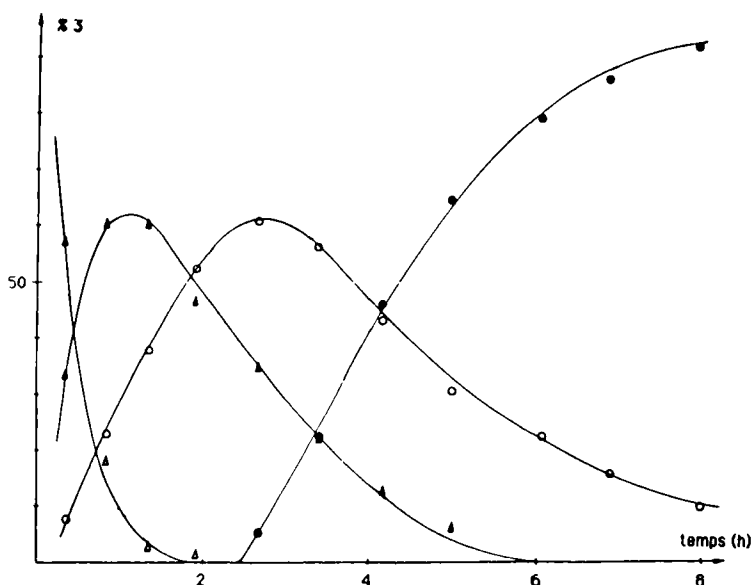


FIGURE 4 Courbe % 3 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppp **3a**.  $\Delta$ — **3b**,  $\blacktriangle$ — **3c**,  $\circ$ — **3d**,  $\bullet$ — **3e**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 39$ ;  $[\text{dppp}]_0 = 0,042 \text{ M}$ .

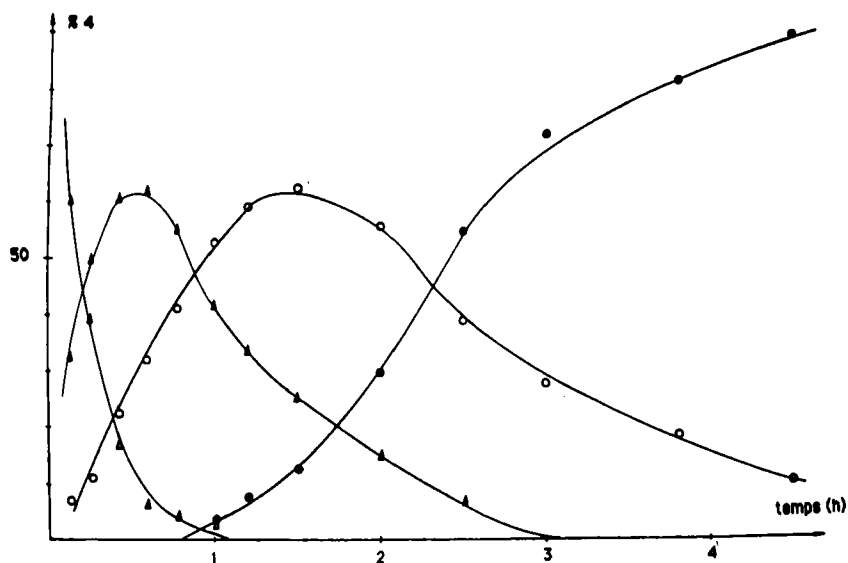


FIGURE 5 Courbe % 4 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppb 4a. —Δ— 4b, —▲— 4c, —O— 4d, —●— 4e;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 39$ ;  $[\text{dppb}]_0 = 0,042 \text{ M}$ .

TABLEAU I

Temps caractéristiques de la sulfonation des diphosphines 2a, 3a et 4a

Diphosphine	2a	3a	4a
Disulfonation maximale	1,5 h	1 h	0,5 h
Trisulfonation maximale	14 h	2,7 h	1,5 h
Tétrasulfonation	2,5 j	11 h	6 h

TABLEAU II

Temps nécessaire à la tétrasulfonation de diphosphines non chirales

Diphosphines Teneur en $\text{SO}_3$	2a	3a	4a
$\text{SO}_3/\text{Ph} = 39^a$	2,5 j	11 h	6 h
$\text{SO}_3/\text{Ph} = 10,7^b$	5 j	—	—
$\text{SO}_3/\text{Ph} = 7,7^c$	—	2 j	1 j

<sup>a</sup>  $[\text{diphosphine}] = 0,042 \text{ M}$ ;

<sup>b</sup>  $[\text{diphosphine}] = 0,15 \text{ M}$ ;

<sup>c</sup>  $[\text{diphosphine}] = 0,22 \text{ M}$ .

diphosphines non chirales n'étant pas applicables à la synthèse de diphosphines tétrasulfonées (concentration en phosphine trop faible, excès d'oléum trop important), nous avons essayé de définir pour chaque diphosphine, les conditions optimales permettant d'obtenir une diphosphine tétrasulfonée en utilisant un minimum de trioxyde de soufre, mais un temps de réaction acceptable.

La bis (diphénylphosphino)-1,4 butane **4a** est tétrasulfonée, par un oléum à 30% en trioxyde de soufre, en 24 h, en utilisant un rapport molaire  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 7,7$ . Dans les mêmes conditions, la bis (diphénylphosphino)-1,3 propane **3a** est tétrasulfonée en 2 jours, alors que cinq jours sont nécessaires pour tétrasulfoner quantitativement la bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane **2a** en utilisant un excès de trioxyde de soufre plus important (Tableau II). La différence de réactivité entre ces trois diphosphines, déjà observée au cours de l'étude comparative précédente, est donc conservée.

Deux sulfonations de la bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane **2a** (Figure 6) et de la bis (diphénylphosphino)-1,4 butane **4a** (Figure 7) ont été effectuées dans des conditions de tétrasulfonation plus douces. L'allure générale des courbes % (diphosphine) =  $f$  (temps) est identique à celle obtenue lors de l'étude comparative précédente. Les teneurs maximales en phosphines disulfonée et trisulfonée restent les mêmes, car les rapports de vitesse (vitesse de disulfonation)/(vitesse de trisulfonation) et (vitesse de trisulfonation)/(vitesse de tétrasulfonation) ne sont pas modifiés de façon significative quand l'excès de trioxyde de soufre varie de 39 à 7-10.

Nous avons enfin envisagé, en travaillant avec un excès de trioxyde de soufre encore plus faible, de modifier les rapports de vitesse de disulfonation, trisulfonation et tétrasulfonation et ainsi augmenter la teneur maximale en diphosphine disulfonée ou trisulfonée. Deux études de sulfonation ont été réalisées sur la bis

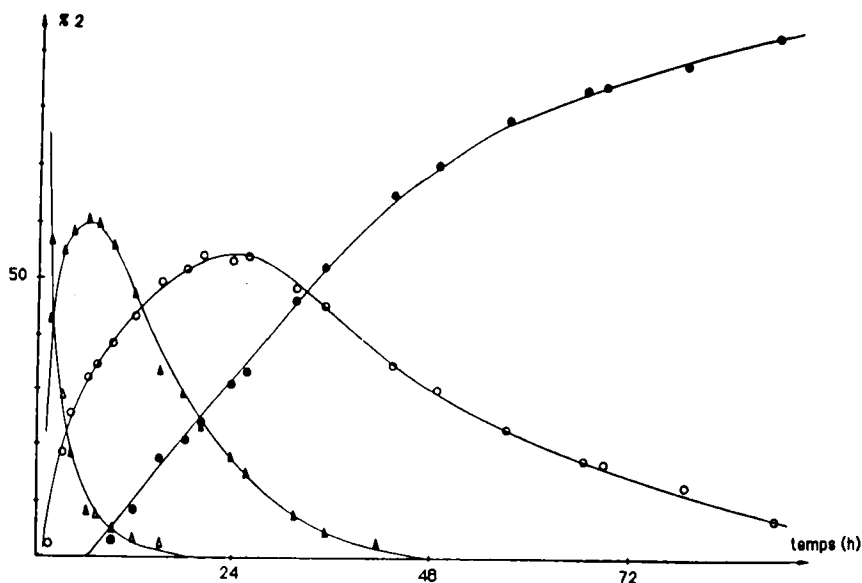


FIGURE 6 Courbe % **2** en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppe **2a**. -Δ- **2b**, -▲- **2c**, -O- **2d**, -●- **2e**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 10,7$ ;  $[\text{dppe}]_0 = 0,22 \text{ M}$ .



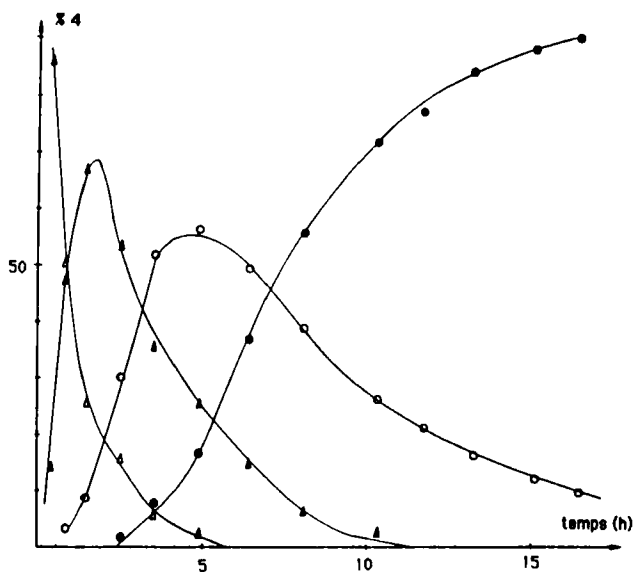


FIGURE 7 Courbe % 4 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppb **4a**.  $-\Delta-$  **4b**,  $-\blacktriangle-$  **4c**,  $-O-$  **4d**,  $-\bullet-$  **4e**;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 7,7$ ;  $[\text{dppb}]_0 = 0,22 \text{ M}$ .

(diphénylphosphino)-1,4 butane **4a** et sur la bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane **2a**, dans des conditions encore plus "douces", avec un rapport  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 3$ . Dans le cas de la diphosphine-1,4 **4a** (Figure 8), la sulfonation est beaucoup plus lente, mais les teneurs maximales obtenues en diphosphines disulfonée et trisulfonée sont les mêmes que précédemment car là encore, les rapports des vitesses de

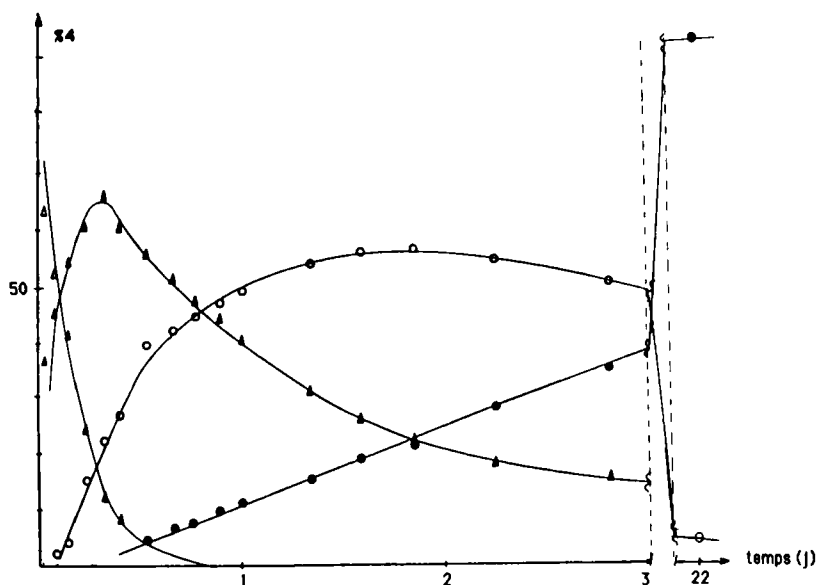


FIGURE 8 Courbe % 4 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppb **4a**.  $-\Delta-$  **4b**,  $-\blacktriangle-$  **4c**,  $-O-$  **4d**,  $-\bullet-$  **4e**;  $\text{SO}_3/\text{PH} = 3,2$ ;  $[\text{dppb}]_0 = 0,37 \text{ M}$ .

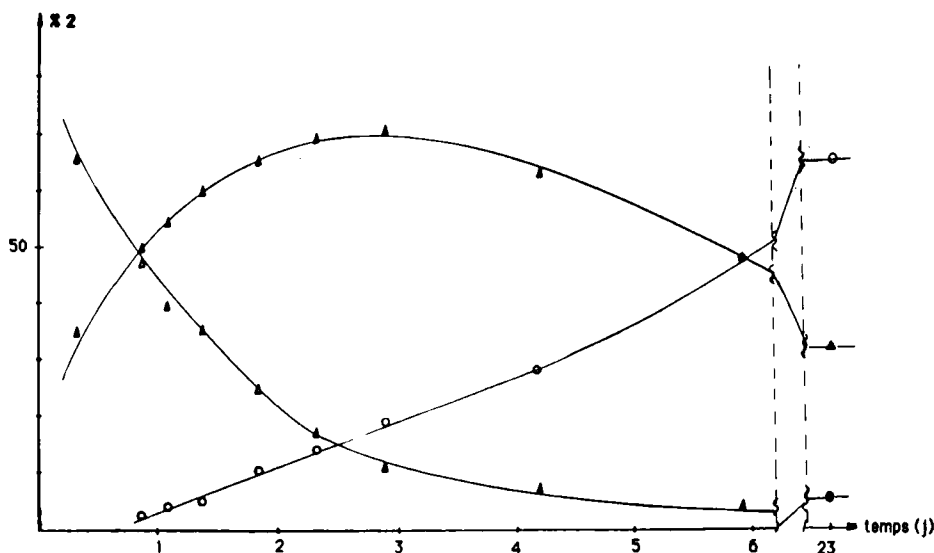


FIGURE 9 Courbe % 2 en fonction du temps lors de la sulfonation de la dppe 2a.  $\Delta$  - 2b,  $\blacktriangle$  - 2c,  $\circ$  - 2d,  $\bullet$  - 2e;  $\text{SO}_3/\text{Ph} = 3,1$ ;  $[\text{dppe}]_0 = 0,37 \text{ M}$ .

sulfonation ne semblent pas modifiés de façon significative. Par contre, dans le cas de la sulfonation de la diphosphine-1,2 2a (Figure 9), si la teneur maximale en diphosphine disulfonée n'est pas modifiée, le rapport (vitesse de disulfonation)/(vitesse de trisulfonation) ne variant pas, la teneur maximale en diphosphine trisulfonée augmente car la vitesse de tétrasulfonation est beaucoup plus lente. Il doit donc être possible de modifier ces rapports de vitesse en travaillant à une teneur en trioxyde de soufre encore plus faible.

On notera d'autre part que la diphosphine-1,4 4a, n'est pas sulfonée, même partiellement, dans l'acide sulfurique à 98%. La présence de trioxyde de soufre est donc indispensable à la sulfonation de ces diphosphines.

### II.3. Cas des diphosphines chirales

Nous avons ensuite abordé la sulfonation de la Cyclobutanediop 5a, la BDPP 6a et la Chiraphos 7a, analogues respectivement des diphosphines non chirales -1,4, -1,3 et -1,2 étudiées précédemment.

La Cyclobutanediop 5a est tétrasulfonée en un jour dans les mêmes conditions que la bis (diphénylphosphino)-1,4 butane 4a et la courbe % (phosphine) =  $f$  (temps) (Figure 10) est identique à celle précédemment obtenue, la teneur maximale du mélange en espèce disulfonée ou trisulfonée restant inchangée. Il n'existe donc pas de différence notable de réactivité entre la Cyclobutanediop 5a et la diphosphine-1,4 4a.

Dans le cas de la BDPP 6a, la tétrasulfonation est beaucoup plus difficile que dans le cas de la bis (diphénylphosphino)-1,3 propane 3a. En effet, dans des conditions identiques, la bis (diphénylphosphino)-1,3 propane 3a est tétrasulfonée en 2 jours, alors que la BDPP 6 n'est pas totalement tétrasulfonée

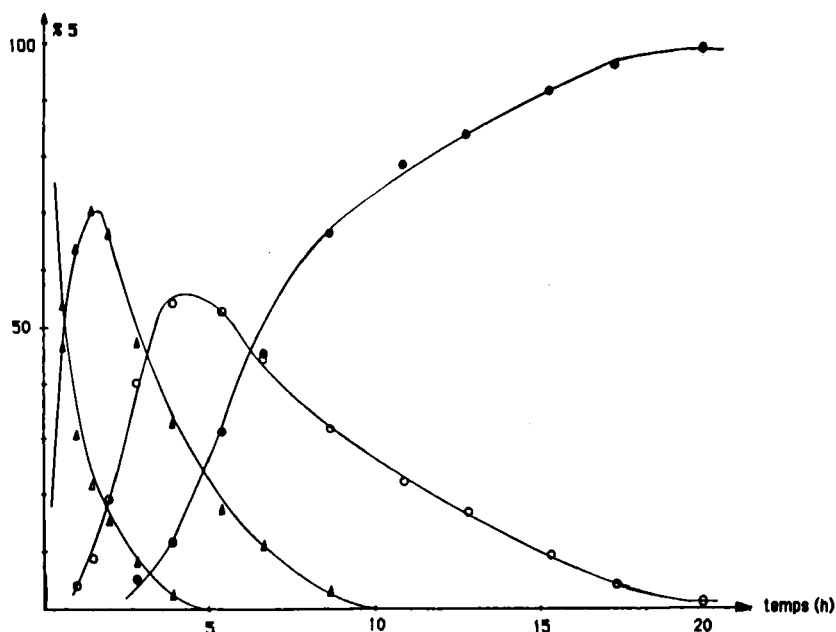


FIGURE 10 Courbe % 5 en fonction du temps lors de la sulfonation de la Cyclobutanediop **5a**.  $-\Delta-$  **5b**,  $-\triangle-$  **5c**,  $-O-$  **5d**,  $-\bullet-$  **5e**;  $SO_3/Ph = 8,1$ ;  $[5a]_0 = 0,2$  M.

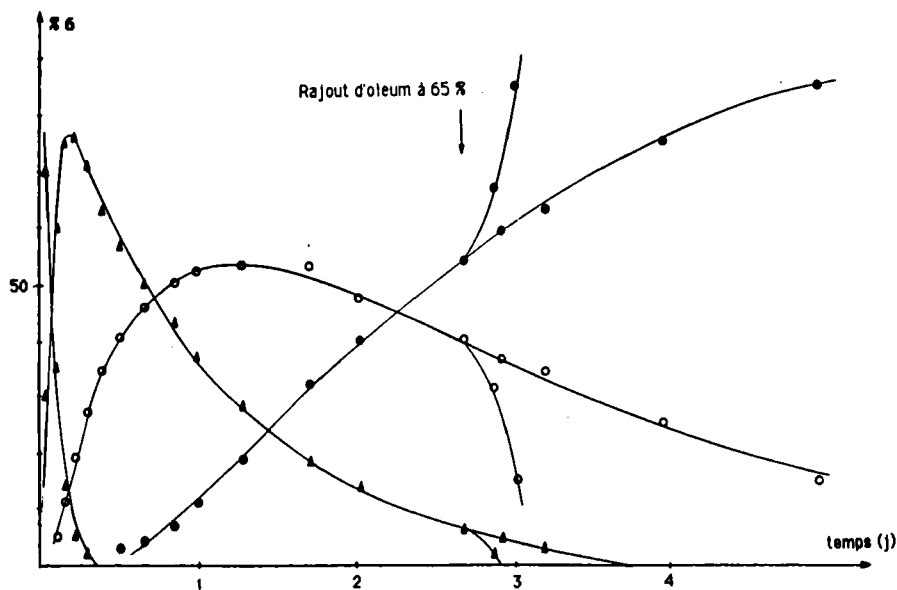


FIGURE 11 Courbe % 6 en fonction du temps lors de la sulfonation de la BDPP **6a**.  $-\Delta-$  **6b**,  $-\triangle-$  **6c**,  $-O-$  **6d**,  $-\bullet-$  **6e**;  $SO_3/Ph = 7,8$ ;  $[6a]_0 = 0,2$  M.

TABLEAU III  
Conditions de tétrasulfonation des diphosphines chirales

diphosphine	5a	6a	7a
Temps	1 j	4 j	6 j
[diphosphine]	0,2 M	0,2 M	0,12 M
SO <sub>3</sub> /Ph initial	8,1	7,8	14,7
SO <sub>3</sub> /Ph final <sup>a</sup>	8,1	17,9	30,5

<sup>a</sup> Rajout d'oléum à 65% au temps  $t = 3$  j.

en 5 jours (Figure 11). Pour obtenir une tétrasulfonation totale en un temps acceptable, il est nécessaire d'ajouter de l'oléum à 65% en trioxyde de soufre, en cours de réaction. La teneur maximale en BDPP disulfonée **6c** est légèrement supérieure (environ 75%) à celle observée lors de la sulfonation de la dppp **3a**.

De même, pour tétrasulfoner la Chiraphos **7a**, il est nécessaire d'ajouter de l'oléum à 65% en cours de réaction. La différence de réactivité entre la bis (diphénylphosphino)-1,2 éthane **2a** et la Chiraphos est encore plus nette que dans le cas des diphosphines-1,3. On constate donc que la sulfonation d'un groupement  $\text{—PPh}_2$  est plus facile lorsqu'il est porté par un carbone primaire; l'encombrement au niveau du carbone portant le groupement  $\text{—PPh}_2$  est donc probablement un facteur gênant la sulfonation.

D'autre part, aucune trace d'oxyde de phosphine n'a été décelée au cours de ces sulfonations de diphosphines asymétriques, même en utilisant de l'oléum à 65%. Ces conditions de sulfonation, plus "dures" que celles décrites dans la littérature, permettent d'obtenir des diphosphines totalement tétrasulfonées (Tableau III).

### III. CONCLUSION

Dans la réaction de sulfonation, on constate une différence de réactivité importante entre les diphosphines: les diphosphines-1,4 sont plus facilement tétrasulfonées que les diphosphines-1,3, elles-mêmes plus rapidement que les diphosphines-1,2. Cette différence de réactivité est encore plus marquée sur les diphosphines asymétriques. En cours de sulfonation, les espèces disulfonées et trisulfonées représentent chacune jusqu'à 65% du mélange réactionnel. Ces teneurs maximales ne sont pas modifiées lorsque l'excès de trioxyde de soufre varie de 3 à 40, car les rapports de vitesse (vitesse de disulfonation)/(vitesse de trisulfonation) et (vitesse de trisulfonation)/(vitesse de tétrasulfonation) ne sont pas modifiés de façon significative. Il est possible de tétrasulfoner les diphosphines non chirales -1,2 -1,3 et -1,4, ainsi que la Cyclobutanediop avec un oléum à 30%; seules les diphosphines-1,3 et -1,2 asymétriques étudiées (BDPP et Chiraphos) nécessitent l'emploi d'oléum à 65%.

### PARTIE EXPERIMENTALE

La Chiraphos **7a**<sup>30</sup> et la BDPP **6a**<sup>31</sup> sont préparées selon des modes opératoires décrits dans la littérature, ainsi que la triphénylphosphine monosulfonée **1b** et trisulfonée **1d**,<sup>32</sup> la Chiraphos **7e**, la

BDPP **6e** et la Cyclobutanediop **5e** tétrasulfonées.<sup>25</sup> La Cyclobutanediop **5a** est fournie par Rhône-Poulenc.

#### Chromatographie liquide (HPLC)

L'appareillage utilisé est le suivant:

- pompe Chromatem 380 (Touza et Matignon)
- vanne à boucle de 20  $\mu$ l
- détecteur UV Shimadzu SPD 6A
- enregistreur Gilson NI.

La colonne est en acier inoxydable, de dimensions 250  $\times$  4,6 mm; le remplissage est de type Hypersil, de granulométrie 5  $\mu$ m et de superficie spécifique 170 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La précolonne est remplie par de la silice pelliculaire.

L'éluant utilisé est un mélange eau/propanol-1 (5:2) contenant 2% (w/v) de cétimide lors de la séparation des diphosphines et 1% lors de la séparation des monophosphines. Le débit est de 0,6 ml/mn, la pression d'environ 10<sup>3</sup> psi.

Les phosphines sont détectées en UV à une longueur d'onde  $\lambda$  = 254 nm. Une détection effectuée par réfractométrie sur un appareil Waters R 401 conduit aux mêmes résultats.

#### Cinétique de sulfonation d'une phosphine

La phosphine est dissoute dans l'acide sulfurique, sous atmosphère d'azote. L'oléum est ajouté goutte à goutte à 0°C. On considère que la sulfonation débute lorsque l'oléum est entièrement coulé, cette sulfonation ayant lieu à température ambiante.

Les prélèvements de 0,1 ml, injectés dans des flacons contenant quelques cristaux de glace, sont conservés en milieu acide et neutralisés par de la soude à 20% (indicateur coloré: phénolphthaléine) au moment de l'injection en HPLC. Les échantillons neutralisés sont filtrés sur célite avant injection.

#### REFERENCES

1. "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson, Ed., Pergamon Press, New York, Vol. 8, (1982).
2. H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson et M. V. Twigg, "New Pathways for Organic Chemists", Plenum Press, New York, (1984).
3. C. U. Pittman Jr., "Polymer Supported Reactions in Organic Synthesis", S. Hodge et D. S. Sherrington Eds., John Wiley, New York, (1980).
4. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies et A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 369 (1958).
5. E. Kuntz, *Chem. Tech.*, 570 (1987).
6. H. Schindlauer, *Monatsh.*, **96**, 2051 (1965).
7. F. Joo et M. T. Beck, *React. Kin. Catal. Lett.*, **2**, 257 (1975).
8. F. Joo, Z. Toth et M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta.*, **25**, L61 (1977).
9. Z. Toth, F. Joo et M. T. Beck, *Inorg. Chim. Acta.*, **42**, 153 (1980).
10. F. Joo, L. Somsak et M. T. Beck, *J. Mol. Catal.*, **24**, 71 (1984).
11. L. Vigh, F. Joo, R. P. Van Hasselt et P. J. C. Kuiper, *J. Mol. Catal.*, **22**, 15 (1983).
12. Y. Dror et J. Manassen, *J. Mol. Catal.*, **2**, 257 (1976).
13. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton et G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 137 (1978).
14. T. Okano, Y. Moriyama, H. Konishi et J. Kiji, *Chem. Lett.*, 1463 (1986).
15. T. Okano, Y. Uchida, T. Nakagaki, H. Konishi et J. Kiji, *J. Mol. Catal.*, **54**, 65 (1989).
16. C. Larpent, R. Dabard et H. Patin, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 2507 (1987).
17. C. Larpent, R. Dabard et H. Patin, *C.R. Acad. Sci.*, **304** (II), 1055 (1987).
18. C. Larpent et H. Patin, *J. Mol. Catal.*, **44**, 191 (1988).
19. C. Larpent, R. Dabard et H. Patin, *Inorg. Chem.*, **26**, 2922 (1986).
20. G. Mignani, D. Morel et Y. Colleuille, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6337 (1985).
21. G. Mignani, D. Morel, Y. Colleuille et C. Mercier, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2591 (1986).
22. P. Escaffre, A. Thorez et P. Kalck, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 146 (1987).
23. P. Kalck, P. Escaffre, F. Serein-Spiran, A. Thorez, B. Besson, Y. Colleuille et R. Perron, *New. J. Chem.*, **12**, 687 (1988).
24. F. Alario, Y. Amrani, Y. Colleuille, T. P. Dang, J. Jenck, D. Morel et D. Sinou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 202 (1986).
25. Y. Amrani, L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth et B. Heil, *Organometallics*, **8**, 542 (1989).
26. L. Lecomte, D. Sinou, J. Bakos, I. Toth et B. Heil, *J. Organomet. Chem.*, **370**, 277 (1989).
27. L. Lecomte et D. Sinou, *J. Mol. Catal.*, **52**, L21 (1989).

28. (a) L. Lecomte, J. Triolet, D. Sinou, J. Bakos et B. Heil, *J. Chromatogr.*, **408**, 416 (1987). (b) L. Lecomte et D. Sinou, *J. Chromatogr.*, soumis.
29. Abréviations: Cyclobutanediop = bis[(diphénylphosphino)méthyl]-1,2 cyclobutane; BDPP = bis(diphénylphosphino)-2,4 pentane; Chiraphos: bis(diphénylphosphino)-2,3 butane.
30. P. A. McNeil, N. K. Roberts et B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2273 (1981).
31. M. D. Fryzuk et B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6262 (1977).
32. E. Kuntz, Rhône-Poulenc SA, *Ger. Offen.*, 2 627 354 (1976).